

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-160700

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 1 N 27/409

G 0 1 N 27/58

B

27/416

27/46

3 7 1 G

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-315936

(22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鶴田 邦弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 炭化水素検出センサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 雰囲気中の炭化水素濃度を測定するための炭化水素検出センサの製造方法に関し、その構成を簡素して生産性を高めたものである。

【解決手段】 安定化ジルコニア焼結板1と、安定化ジルコニア焼結板1の表面に形成した2個の白金電極膜2a、2bと、片側の白金電極膜2bの上部に積層した酸化触媒膜4とから構成される。白金電極膜2a、2bは、高粘性有機溶剤に1.5～5wt%の酸化ビスマス粉末3と多量の白金粉末2を混合したペーストの厚膜印刷膜である。酸化触媒膜4は、高粘性有機溶剤に多量の白金、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ガリウム、酸化クロム、酸化チタンの群から選択した少なくとも1種である酸化触媒粉末5を混合したペーストの厚膜印刷膜である。白金電極膜2a、2bと酸化触媒膜4は700～1000℃で同時に焼成する。

1 安定化ジルコニア焼結板

2 白金

2 a、2 b 白金電極膜

3 酸化ビスマス

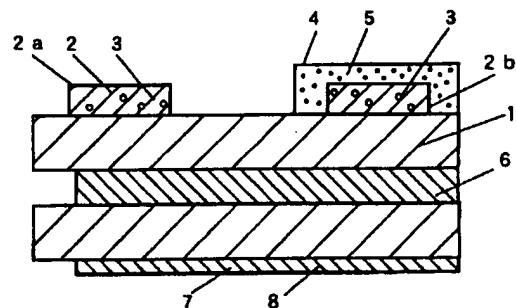
4 酸化触媒膜

5 酸化触媒

6 硝子膜

7 フォルステライト基板

8 白金ヒータ膜



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化イットリウム8モル%とジルコニア92モル%からなる安定化ジルコニア焼結板の表面に、白金に酸化ビスマスと1.5～5wt%混合した白金電極膜を2個厚膜印刷した後に、酸化触媒粉末を含有した酸化触媒膜を前記白金電極膜の片側上部に厚膜印刷して積層し、前記白金電極膜と前記酸化触媒膜を700～1000℃で同時に焼成し、前記酸化触媒が白金、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ガリウム、酸化クロム、酸化チタンの群から選択した1種である炭化水素検出センサの製造方法。

【請求項2】酸化ビスマス量をBとし、酸化カドミニウム量をCとし、その混合比をC/Bとすると、 $0.1 \leq C/B \leq 1$ なる条件で混合した白金電極膜を有する請求項1記載の炭化水素検出センサの製造方法。

【請求項3】酸化触媒が、白金または酸化銅である請求項1記載の炭化水素検出センサの製造方法。

【請求項4】安定化ジルコニア焼結板と、前記安定化ジルコニア焼結板の片側表面に形成した2個の白金電極膜と、前記白金電極膜の片側上部に積層固定されており酸化触媒を主成分とした酸化触媒膜と、前記安定化ジルコニア焼結板の他面側に形成されており熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ の硝子膜と、前記硝子膜に積層固定したフォスフェライト基板と、前記フォスフェライト基板の他面側に形成したヒータ膜を備えた請求項1ないし3のいずれか1項記載の炭化水素検出センサの製造方法。

【請求項5】硝子膜が、酸化アルミナが3～7%、酸化ホウ素が3～7%、酸化カルシウムが1～2%、酸化ストロンチウムが4～6%、酸化バリウムが0.2～1.5%、酸化ナトリウムが10～13%、酸化カリウムが4～8%、酸化チタンが6～9%、残部が酸化珪素である請求項4記載の炭化水素検出センサの製造方法。

【請求項6】酸化触媒膜が、酸化触媒の粒子群を耐熱繊維束の内部に充填した構成のマットである請求項4記載の炭化水素検出センサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、雰囲気中の炭化水素濃度を測定するための炭化水素検出センサの製造方法に関し、その構成を簡素化して生産性を高め、さらに小型化、加熱電力の低減をはかったものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来この種の炭化水素検出センサは、特開昭59-109856号公報に記載されているものが一般的である。このセンサは、図6に示すように筒体12の内部空間部に、白金電極膜10a、10bを両面に形成した酸素イオン導電性固体電解質9を配置し、白金電極膜10bの左側空間部分に酸化触媒11の粒子群を充填したものである。そして、通気性の有る蓋13a、

13bで筒体12を両側から挟みこみ、酸化触媒11の粒子群および酸素イオン導電性固体電解質9がこぼれないようにしている。また、筒体12の周囲には加熱体14を配置し、酸素イオン導電性固体電解質9および酸化触媒11の加熱に用いている。

【0003】一方、酸素イオン導電性固体電解質9に白金電極膜10a、10bを形成する同種ガスセンサに着目すると、特開平5-99894号公報に記載されているものがある。このガスセンサは、図7に示すように、3価以下の金属またはその酸化物を0.05～10.0重量%含有する酸素イオン導電性の固体電解質体15に、3価以下の金属またはその酸化物を0.05～10.0重量%含有する電極層16a、16bを積層し、得られた積層体を酸化性雰囲気中において焼成し、固体電解質体15と電極層16a、16bとを接合した構成である。そして3価以下の金属として、銅、ビスマス、亜鉛、カドミニウムから選択された少なくとも一種を使用することが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の炭化水素検出センサは、図6に示すように筒体12の内部空間部に酸化触媒11の粒子群を充填した構成であるため、酸化触媒11の粒子群の取り扱いが煩雑でその充填に多くの工数を要し、生産性が向上しない課題があった。また筒体12の内部空間部に酸素イオン導電性固体電解質9および酸化触媒11の粒子群を配置し、加熱体14を筒体12の周囲に配置した構成であるため、センサの大型化する課題があった。しかも加熱体14の熱が、効果的に酸素イオン導電性固体電解質9や酸化触媒11に伝達されにくく、加熱電力が大きい課題もあった。

【0005】一方、図7に示すような酸素イオン導電性の固体電解質体15に電極層16a、16bを形成する同種ガスセンサは、この技術を安定化ジルコニアの固体電解質体に応用すると、安定化ジルコニアとの熱膨張係数の一致や酸素イオン導電性が考慮された材料組成・製法の電極膜になっていないため、安定化ジルコニアが割れる、密着性がない、特性が得られないなどの課題がある。以下、詳細にその内容を説明する。酸化ビスマスは、酸素イオン導電性に優れるが熱膨張係数が $14 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ もあり、白金の $9 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ 、安定化ジルコニアの $10 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ と比べてその値が約1.4倍大きい。また、酸化ビスマスは820℃で溶融し酸素イオン導電性に優れた結合材となるが、焼成温度が低いと溶融せず結合材の役割をなさないし、焼成温度が高いと変質して酸素イオン導電性の低下と結合力の低下が起こる性質がある。一方、酸化銅や酸化カドミニウムは、熱膨張係数が約 $11 \sim 12 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ であり白金や安定化ジルコニアより1.1～1.2倍大きい、酸素イオン導電性がほとんど

どない欠点がある。このように、銅、ビスマス、亜鉛、カドミニウムの金属酸化物さらに金属を電極層に含有させた白金電極膜を安定化ジルコニアに形成するためには、安定化ジルコニアとの熱膨張係数の一致や酸素イオン導電性を考慮した最適な結合材組成と製造方法が必要であり、これらが最適でないとジルコニアが割れる、密着性がない、特性が得られないの課題が発生する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、安定化ジルコニア焼結板の表面に、白金に酸化ビスマスを1.5～5wt%混合した白金電極膜を2個厚膜印刷した後に、酸化触媒粉末を含有とした酸化触媒膜を前記白金電極膜の片側上部に厚膜印刷して積層し、前記白金電極膜と前記酸化触媒膜を700～1000℃で同時に焼成した。また酸化触媒は、融点1100℃以上の高活性材料である白金、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ガリウム、酸化クロム、酸化チタンの群から選択した少なくとも1種であるとしたものである。

【0007】上記発明によれば、酸化触媒膜は厚膜印刷という簡単な製法で白金電極膜に固定化されるため、取り扱いが簡単になり生産性が向上する。しかも白金電極膜は、安定化ジルコニアとの熱膨張係数の一致や酸素イオン導電性を考慮した結合材組成と製造方法であるため、高活性なセンサがジルコニア割れなどの不良品を製造することなく高い部留まりで得られる。

【0008】また本発明は上記課題を解決するために、酸化触媒膜および白金電極膜付き安定化ジルコニア焼結板と、ヒータ膜付きフォスフェライト基板とを、熱膨張係数が安定化ジルコニアおよびフォスフェライト基板と概略同じである硝子膜を介して接合固定したものである。そのため、ヒータ膜が効果的に安定化ジルコニア焼結板や酸化触媒膜に伝達され、センサの小型化および加熱電力の低減ができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、酸化イットリウム8モル%とジルコニア92モル%からなる安定化ジルコニア焼結板の表面に、白金に酸化ビスマスを1.5～5wt%混合した白金電極膜を2個厚膜印刷した後に、酸化触媒粉末を含有とした酸化触媒膜を前記白金電極膜の片側上部に厚膜印刷して積層し、前記白金電極膜と前記酸化触媒膜を700～1000℃で同時に焼成した構成と製法であり、前記酸化触媒が白金、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ガリウム、酸化クロム、酸化チタンの群から選択した少なくとも1種であるとしたものである。

【0010】そして酸化触媒は膜化して白金電極膜に積層化し同時焼成するため、簡単な製法で酸化触媒が固定でき、取り扱いが簡素化されて生産性が向上する。また、白金電極膜は安定化ジルコニアとの熱膨張係数の一

致や酸素イオン導電性を考慮した結合材組成と製造方法であるため、ジルコニア割れなどの不良品を製造することなく高い部留まりで高活性なセンサが得られる。また酸化触媒は、融点1100℃以上の高活性な酸化触媒であるため、検出感度の高いセンサが得られる。

【0011】さらに、白金電極膜は、酸化ビスマス量をB、酸化カドミニウム量をC、その混合比をC/Bとすると、 $0.1 \leq C/B \leq 1$ なる条件で両材料を混合したものである。

【0012】そして、白金電極膜に融点820℃の酸化ビスマスとともに融点700℃の酸化カドミニウムをさらに少量混合することでこれら結合材の融解性が向上し、白金電極膜と安定化ジルコニア焼結板との密着性が良くなって白金電極膜から安定化ジルコニア焼結板への酸素伝達特性が向上する。そのため、検出感度の高いセンサが得られる。

【0013】また酸化触媒が、白金または酸化銅であるとしたものである。白金および酸化銅は、炭化水素の酸化能力が高い。しかも熱膨張係数が、白金は $9 \times 10^{-6}$  ( $\text{deg}^{-1}$ )、酸化銅は $11 \times 10^{-6}$  ( $\text{deg}^{-1}$ )であり、安定化ジルコニア焼結板の $10 \times 10^{-6}$  ( $\text{deg}^{-1}$ )と概略同じある。従って、酸化触媒が白金電極膜に良好に固定化され、検出感度の高いセンサが得られる。

【0014】さらに、ジルコニア焼結板と、前記ジルコニア焼結板の片側表面に形成した2個の白金電極膜と、前記白金電極膜の片側上部に積層固定されており酸化触媒を主成分とした酸化触媒膜と、前記ジルコニア焼結板の他面側に形成されており熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6}$  ( $\text{deg}^{-1}$ )の硝子膜と、前記硝子膜に積層固定したフォスフェライト基板と、前記フォスフェライト基板の他面側に形成したヒータ膜から構成としたものである。

【0015】そして、硝子膜は熱膨張係数がジルコニア焼結板およびフォスフェライト基板と概略同じであるため、白金電極膜付きジルコニア焼結板とヒータ膜付きフォスフェライト基板とが簡単に固定できる。また酸化触媒は膜であるため簡単に白金電極膜に固定できる。従って、ヒータ膜が効果的にジルコニア焼結板や酸化触媒膜に伝達され、センサの小型化および加熱電力の低減ができる。

【0016】また、硝子膜が酸化アルミナが3～7%、酸化ホウソが3～7%、酸化カルシウムが1～2%、酸化ストロンチウムが4～6%、酸化バリウムが0.2～1.5%、酸化ナトリウムが10～13%、酸化カリウムが4～8%、酸化チタンが6～9%、残部が酸化珪素であるとしたものである。

【0017】そして、これら材料組成の硝子は、熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6}$  ( $\text{deg}^{-1}$ )でありジルコニア焼結板とフォスフェライト基板とを良好に接合固定できる。しかも、700～1000℃の焼成で接合固定でき

るため、白金電極膜や酸化触媒膜への影響が少なく検出感度の高いセンサが得られる。

【0018】また、酸化触媒膜が、酸化触媒の粒子群を耐熱繊維束に内部に充填した構成のマットであるとしたものである。

【0019】そして、マットとすることで、酸化触媒膜は簡単に白金電極膜に固定でき、取り扱いが簡素化されて生産性が向上する。

【0020】(実施例)以下、本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

【0021】図1は、本発明の実施例である炭化水素検出センサの断面図である。炭化水素検出センサは、酸化イットリウム8モル%とジルコニア92モル%からなる安定化ジルコニア焼結板1と、安定化ジルコニア焼結板1の表面に形成した2個の白金電極膜2a、2bと、片側の白金電極膜2bの上部に積層した酸化触媒膜3とから構成される。白金電極膜2a、2bは、高粘性有機溶剤に少量の酸化ビスマス粉末3と多量の白金粉末2を混合したペーストの厚膜印刷膜である。酸化触媒膜3は、高粘性有機溶剤に多量の白金、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ガリウム、酸化クロム、酸化チタンの群から選択した少なくとも1種の酸化触媒粉末5を混合したペーストの厚膜印刷膜である。白金電極膜2a、2bと酸化触媒膜3は700～1000℃で同時に焼成する。

【0022】安定化ジルコニア焼結板1は、その片側表面に2個の白金電極膜2a、2bを形成しており、その他面側には熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ の硝子膜6を介してヒータ膜8付きフォスフェライト基板7を固定している。

【0023】白金電極膜2a、2bおよびヒータ膜8には、白金と硝子1～5wt%との混合物であるリード線固定材(記載せず)を介して白金リード線(記載せず)が固定されている。

【0024】材料について記す。白金電極膜2a、2bは、白金に混合された酸化ビスマス量をBとすると $1.5 \text{ wt} \% \leq B \leq 5 \text{ wt} \%$ であり、必要に応じて酸化カドミニウムの量をCとしその混合比を $C/B$ とすると $0.1 \leq C/B \leq 1$ なる条件でさらに混合したものである。なお、これら値は焼成後の値である。硝子膜6は、酸化アルミナが3～7%、酸化ホウソが3～7%、酸化カルシウムが1～2%、酸化ストロンチウムが4～6%、酸化バリウムが0.2～1.5%、酸化ナトリウムが10～13%、酸化カリウムが4～8%、酸化チタンが6～9%、残部が酸化珪素である。この材料組成の硝子は、熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ であるため、安定化ジルコニア焼結板とフォスフェライト基板とを良好に接合固定できる。しかも、700～1000℃の焼成で良好に接合固定できるため、白金電極膜や酸化触媒膜への熱影響が小さい。ヒータ膜8は、白金である。

【0025】動作について説明する。図1において、ヒータ膜8が直流電圧(記載せず)の印加により発熱し450℃に加熱されると、ジルコニア焼結板1および酸化触媒膜3はフォスフェライト基板7および硝子膜6を介して450℃に加熱される。次に、炭化水素(例えば酸化炭素)と酸素を含むガスがセンサに接触すると、酸化触媒膜3が配置された白金電極膜2b側では、炭化水素と酸素が酸化触媒膜3によって反応して炭化水素が消滅するとともに酸素濃度が減少する。一方、他方の白金電極膜2a側は、酸素がそのまま存在する。従って、白金電極膜2b側と白金電極膜2a側とで酸素濃度の差が生じて酸素が移動し、炭化水素濃度に対応したセンサ出力が生じる。

【0026】本発明の効果を、酸化触媒として白金を用いた炭化水素検出センサで確認した。

【0027】ジルコニア焼結板として、安定化ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ の92モル%と $\text{Y}_2\text{O}_3$ の8モル%の固溶体)の粉末に有機溶剤を混合してシート状に成型した乾燥品を1400℃で4時間焼成し10mm角に切断した板を準備した。

【0028】白金電極膜用ペーストとして、白金の粉末97wt%と酸化ビスマス粉末3wt%と高粘性有機溶剤19wt%の混合物を準備した。そしてジルコニア焼結板の片面にこの白金電極膜用ペーストを厚膜印刷し、乾燥させた。

【0029】酸化触媒膜用ペーストとして、酸化触媒粉末である白金100wt%と高粘性有機溶剤19wt%の混合物を準備した。そして前述の乾燥済みの白金電極膜の片側に積層して、この酸化触媒膜用ペーストを厚膜印刷し乾燥させた。

【0030】また、フォスフェライト製基板を準備し白金製ヒータ膜を片側に形成した。さらに硝子膜用ペーストとして、酸化アルミナが3～7%、酸化ホウソが3～7%、酸化カルシウムが1～2%、酸化ストロンチウムが4～6%、酸化バリウムが0.2～1.5%、酸化ナトリウムが10～13%、酸化カリウムが4～8%、酸化チタンが6～9%、残部が酸化珪素である硝子粉末60wt%と高粘性の有機溶剤40wt%の混合物を準備した。そして、この硝子膜用ペーストをフォスフェライト製基板の他面側に厚膜印刷し、乾燥させた。その後、乾燥硝子膜を介してフォスフェライト製基板とジルコニア焼結板とを積層した。

【0031】最後にこれら白金電極膜と酸化触媒膜からなる積層膜を、920℃で10分同時焼成した。白金電極膜は、この焼成により有機溶剤が除去されて白金97wt%と酸化ビスマス3wt%の混合膜となるとともに、酸化ビスマスの溶融により白金粉末がジルコニア焼結板に密着固定され、溶融時の酸化ビスマスの体積膨張により多孔質な膜となる。一方、酸化触媒膜は、この焼成により有機溶剤が除去されて酸化銅の酸化触媒100wt%と

なるのだが、白金電極膜に混合されている酸化ビスマスが微量混入し、白金電極膜に強固に固定される。また硝子膜は、この焼成により有機溶剤が除去されて硝子となり、フォスフェライト製基板とジルコニア焼結板とを接合固定した。最後にリード線を付け完成である。

【0032】450℃において一酸化炭素濃度とセンサ出力の関係を測定した結果を図2に示す。酸化触媒として白金を用いた本発明品は、一酸化炭素濃度に対応したセンサ出力が生じていることがわかる。

【0033】本発明の効果を、白金電極膜に混合される酸化ビスマスの量を変化させた炭化水素検出センサで確認した。なお酸化触媒は白金を用いている。

【0034】実験は、白金電極膜用ペーストとして、白金粉末と酸化ビスマス粉末からなる固定分100wt%に高粘性有機溶剤19wt%を混合するに際し酸化ビスマスの量を変化させた混合物を使用した以外は、前述と同じ構成、材料、製造方法である。

【0035】一酸化炭素濃度1000ppmの450℃において、酸化ビスマス量とセンサ出力の関係を測定した結果を図3に示す。

【0036】白金電極膜に混合される酸化ビスマスが1.5～5wt%のセンサは、大きな値のセンサ出力が得られた。一方、1.5wt%未満にすると、結合材である酸化ビスマスが不足しているため、白金粉末とジルコニア焼結板との密着不良が発生してセンサ出力が極端に低下した。また、5wt%を越えると熱膨張係数の大きい酸化ビスマスの影響でセンサ割れが起こり不良品が多発した。以上のことより、酸化ビスマスは結合材としての役割をはたすための混合量とそれにもなう熱膨張係数の増大を考慮すると、1.5～5wt%が密着性が良好なセンサが得られる点で適切であり、特に2～5wt%は密着性が優れる点で最適である。

【0037】本発明の効果を、白金電極膜と酸化触媒膜からなる積層膜の焼成温度を変化させた炭化水素検出センサで確認した。なお酸化触媒は白金を用いている。

【0038】実験は、白金電極膜と酸化触媒膜の積層膜を同時焼成する温度を変化させた以外は、前述と同じ構成、材料、製造方法である。

【0039】一酸化炭素濃度1000ppmの450℃において、焼成温度とセンサ出力の関係を測定した結果を図4に示す。

【0040】焼成温度が700～1000℃のセンサは、密着性が良好であるため大きな値のセンサ出力が得られた。一方、700℃未満では白金電極膜の焼成不十分のため白金粉末とジルコニア焼結板との接触状態が悪くなって密着不良が発生しセンサ出力が極端に低下した。また1000℃を越えると白金電極膜に混合される酸化ビスマスに変質を起こしてその酸素イオン導電性低下と密着不良が発生しセンサ出力が極端に低下した。

【0041】以上のことより、積層膜の焼成温度は、結

合材として使用する酸化ビスマスの焼成温度の変化にともなう結合力の変化を考慮すると、700～1000℃が密着性が良好なセンサが得られる点で適切であり、特に750～950℃が密着性が優れる点で最適である。

【0042】またこのことより、ジルコニア焼結板とフォスフェライト基板とを接合固定する硝子は、白金電極膜焼成と同温度である700～1000℃で焼成すると、白金電極膜や酸化触媒膜への影響が少ないことがわかる。

【0043】本発明の効果を、白金電極膜に酸化カドミニウムをさらに混合しその混合割合を変化させた炭化水素検出センサで確認した。なお酸化触媒は白金を用いている。

【0044】実験は、白金電極膜用ペーストとして、白金粉末と酸化ビスマス粉末と酸化カドミニウム粉末からなる固定分100wt%に高粘性有機溶剤19wt%を混合するに際し、酸化ビスマスと酸化カドミニウムの混合比の量を変化させた混合物を使用した以外は、前述と同じ構成、材料、製造方法である。酸化カドミニウムは、融点700℃、熱膨張係数 $12 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$ で、酸化ビスマスより低融点、低熱膨張係数である。

【0045】一酸化炭素濃度1000ppmの450℃において、酸化ビスマスと酸化カドミニウムの混合比とセンサ出力の関係を、酸化ビスマスの混合量を変化させて測定した結果を図5に示す。

【0046】酸化ビスマス量(B)と酸化カドミニウム量(C)の混合比(C/B)が0.1～1のセンサは、酸化ビスマス単独の場合と比較して大きな値のセンサ出力が得られた。これは、低融点、低熱膨張係数の酸化カドミニウムをさらに混合することで両者の相乗効果が発揮され、白金電極膜とジルコニア焼結板との接触状態が良くなって密着性が一層向上し、白金粉末からジルコニア焼結板への酸素伝達特性が向上するためである。一方、混合比(C/B)が1.0倍を越えると、酸化ビスマスのもつ優れた酸素イオン導電性特性が酸素イオン導電性のない酸化カドミニウムにより低下して、白金粉末からジルコニア焼結板への酸素伝達が悪くなり必要な電極特性が得られない。また、混合比(C/B)が0.1未満は両者の相乗効果が生じないため、センサ出力は増大しないし密着性も向上しない。

【0047】以上のことより、酸化ビスマス量(B)と酸化カドミニウム量(C)の混合比(C/B)は0.1～1が、両者の相乗効果で密着性が向上する、酸素伝達特性が向上する点で適切である。

【0048】本発明の効果を、酸化触媒として各種金属酸化物を用いた炭化水素検出センサで確認した。検討した金属酸化物は、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ガリウム、酸化クロム、酸化チタンである。実験は、酸化触媒膜用ペーストとして、金属酸化物粉末100wt%と高粘性の有機溶剤19wt%の

混合物を使用した以外は、前述と同じ構成・材料・製造方法である。白金電極膜と酸化触媒膜からなる積層膜は、これら金属酸化物がいずれも融点1000℃以上であることを考慮して、920℃で10分同時焼成している。

【0049】一酸化炭素濃度1000ppmの450℃において、得られるセンサ出力を表1に示す。

【0050】

【表1】

金属酸化物	センサ出力 (mV)
酸化銅	20
酸化鉄	11
酸化ニッケル	12
酸化コバルト	12
酸化マンガン	11
酸化ガリウム	9
酸化クロム	7
酸化チタン	8

【0051】また発明の効果を、白金を酸化触媒として用い白金粒子群を耐熱繊維束に内wt%に充填した構成のマット状酸化触媒膜で確認した。このマット状酸化触媒膜の本発明品は、一酸化炭素濃度1000ppmの450℃において、30mVの高センサ出力を得ることができた。

【0052】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明の炭化水素検出センサによれば、次の効果が得られる。

【0053】(1) 酸化触媒は膜化して白金電極膜に積層化し同時焼成するため、簡単な製法で酸化触媒が固定でき、取り扱いが簡素化されて生産性が向上する。また白金電極膜は、安定化ジルコニアとの熱膨張係数の一致や酸素イオン導電性を考慮した結合材組成、製造方法であるため、ジルコニア割れなどの不良品を製造することなく高い部留まりで、高活性なセンサが得られる。さらに酸化触媒は、融点1100℃以上の高活性な酸化触媒であるため、検出感度の高いセンサが得られる。

【0054】(2) 白金電極膜に酸化カドミニウムをさらに少量混合することで酸化ビスマスの融解性が向上

し、白金電極膜と安定化ジルコニア焼結板との密着性が良くなる。そのため、白金電極膜から安定化ジルコニア焼結板への酸素伝達特性が向上し、検出感度の高いセンサが得られる。

【0055】(3) 炭化水素の酸化能力が高く熱膨張係数が概略同じの白金または酸化銅を、酸化触媒として使用したため、酸化触媒が白金電極膜に良好に固定化され、検出感度の高いセンサを得ることができる。

【0056】(4) 安定化ジルコニアおよびフォスフェイトと熱膨張係数が概略同じの硝子膜を使用したため、白金電極膜付き安定化ジルコニア焼結板とヒータ膜付きフォスフェイト基板とが簡単に固定できる。また酸化触媒は膜であるため簡単に白金電極膜に固定できる。従って、ヒータ膜が効果的に安定化ジルコニア焼結板や酸化触媒膜に伝達され、センサの小型化および加熱電力の低減ができる。

【0057】(5) 熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6}$  ( $\text{deg}^{-1}$ ) であり700～1000℃の焼成で接合固定できる硝子膜を使用したため、白金電極膜や酸化触媒膜への影響が少なく検出感度の高いセンサが得ることができる。

【0058】(6) マット状の酸化触媒膜にしたため、白金電極膜に簡単に固定でき、取り扱いが簡素化されて生産性を向上することができる。また、酸化触媒膜の活性が高まり、センサ出力の高い高感度センサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の炭化水素検出センサの断面図

【図2】同炭化水素検出センサの効果特性図

【図3】同炭化水素検出センサの効果特性図

【図4】同炭化水素検出センサの効果特性図

【図5】同炭化水素検出センサの効果特性図

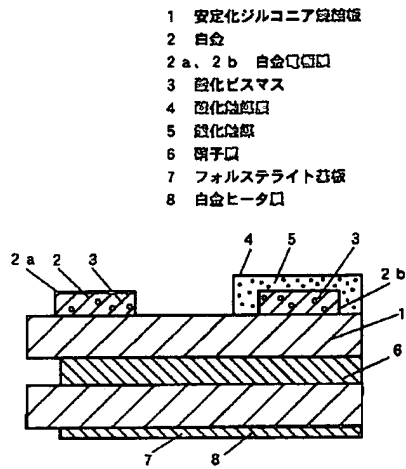
【図6】従来の炭化水素検出センサの断面図

【図7】従来の炭化水素検出センサの断面図

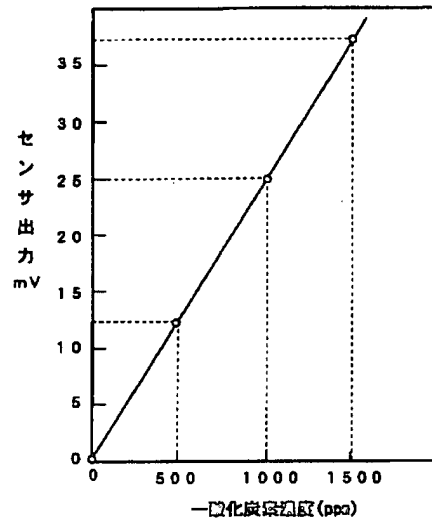
【符号の説明】

- 1 安定化ジルコニア焼結板
- 2 白金
- 2a、2b 白金電極膜
- 3 酸化ビスマス
- 4 酸化触媒膜
- 5 酸化触媒
- 6 硝子膜
- 7 フォスフェイト基板
- 8 白金ヒータ膜

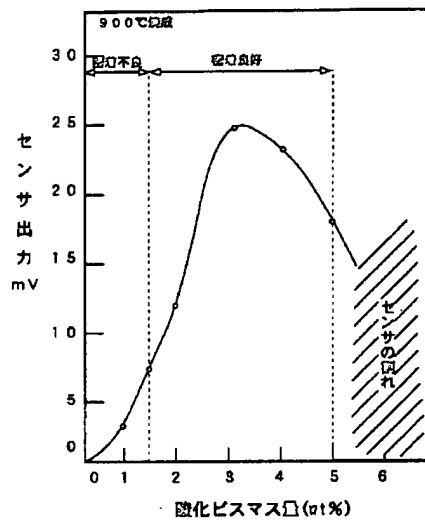
【図1】



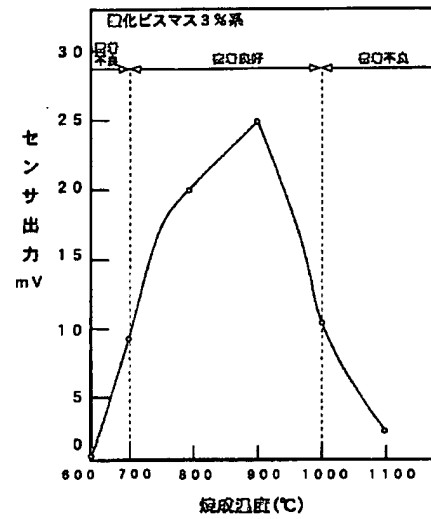
【図2】



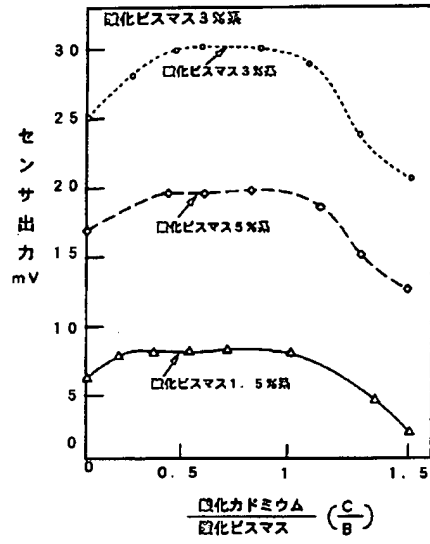
【図3】



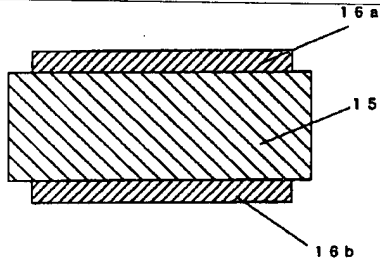
【図4】



【図5】



【図7】



【図6】

